



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 116 917  
A1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 84101379.0

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 F 6/02  
C 08 F 10/02

⑭ Anmeldetag: 10.02.84

⑯ Priorität: 19.02.83 DE 3305782

⑰ Erfinder: Morguet, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.  
Rosenheimshof 14  
D-4230 Wesel(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.08.84 Patentblatt 84/35

⑰ Erfinder: Payer, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.  
Zedernweg 58  
D-4230 Wesel 1(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR GB IT NL

⑰ Erfinder: Bühnen, Heinz-Dieter, Dipl.-Ing.  
Kapellenstrasse 56  
D-4200 Oberhausen 12(DE)

⑯ Anmelder: Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Bruchstrasse 219  
D-4200 Oberhausen 13(DE)

⑰ Erfinder: Zoller, Wilhelm, Dr. Dipl.-Chem.  
Im Torveen 26  
D-4200 Oberhausen 14(DE)

⑯ Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Ethylen.

⑯ Vertreter: Reichelt, Karl-Heinz, Dr.  
m. Br. Ruhrchemie Aktiengesellschaft Abt. PLD Postfach  
13 01 60  
D-4200 Oberhausen 13(DE)

⑯ Die Desaktivierung von Katalysatorsystemen aus einer  
Übergangsmetallverbindung und einer organischen Alumi-  
niumverbindung, die zur Polymerisation von Ethylen oder  
zur Copolymerisation von Ethylen mit einem  $\alpha$ -Olefin bei  
Drücken oberhalb 500 bar und Temperaturen zwischen 150  
und 350°C eingesetzt werden, erfolgt mit Stoffen, die unter  
Reaktionsbedingungen gasförmig sind.

EP 0 116 917 A1

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 13

Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Ethylen

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Ethylen bei Temperaturen zwischen 150 und 350°C und Drücken oberhalb 500 bar in Gegenwart von Ziegler-Katalysatoren.

- 5 Die Polymerisation und Copolymerisation von Ethylen in den genannten Temperatur- und Druckbereichen ist bekannt. Als Katalysatoren oder Initiatoren können die verschiedenen Substanzen eingesetzt werden, die im Verlauf der Reaktion Radikale oder Ionen bilden. Gebräuchliche Katalysatoren sind z.B. Sauerstoff, Peroxide wie Diacylperoxide oder Cumolhydroperoxid und aliphatische Azoverbindungen wie  $\alpha, \alpha'$ -Azo-isobutyronitril. Auch Ziegler-Katalysatoren, die ursprünglich für Niederdruckpolymerisation von Ethylen und Propylen entwickelt worden waren, finden inzwischen
- 10 bei Hochdruckprozessen Anwendung.
- 15

Die Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen unter hohem Druck erfolgt in Autoklaven oder in sogenannten Röhrenreaktoren. Nach dem Verlassen des Hochdruckreaktors wird das Reaktionsgemisch in wenigstens einen Separator geleitet, in dem solche Druck- und Temperaturbedingungen herrschen, daß das Ethylen und gegebenenfalls vorhandene Comonomere in einer oder mehreren Stufen von dem im Reaktor gebildeten Polymeren abgetrennt wird.

Bei Verwendung von Ziegler-Katalysatoren ist wegen deren hoher Reaktivität nicht auszuschließen, daß noch vorhandene Monomere auch im Separator polymerisiert werden, wobei es zur Bildung unerwünschter, niedermolekularer Produkte wie

5 Wachse, kommt.

Um eine Nachpolymerisation in den Abscheide- und Kühlapparaten des Gaskreislaufsystems zu verhindern, setzt man dem Reaktionsgemisch nach Verlassen des Reaktors Substanzen zu, die den Katalysator desaktivieren.

10 Aus der DE-OS 26 07 601 ist es bekannt, für diesen Zweck Alkali- und/oder Erdalkalisalze gesättigter Fettsäuren oder aromatischer Carbonsäuren oder auch Zinkstearat einzusetzen. Hierbei handelt es sich um zum Teil schwerlösliche Verbindungen, die als verdünnte Lösungen in Kohlenwasserstoffen

15 gehandhabt werden müssen. Dadurch gelangen erhebliche Mengen Lösungsmittel in den Gaskreislauf, die mit dem Produkt ausgetragen oder anderweitig entfernt werden müssen. Darüber hinaus ist es technisch schwierig, kleine Mengen einer Lösung mit dem Polyethylen/Ethylen-Strom homogen zu ver-

20 mischen. Eine völlige Unterbindung der Polymerisation hinter dem Reaktor ist nur dann möglich, wenn große Mengen der desaktivierenden Verbindung zugesetzt werden. Die dabei entstehenden Umsetzungsprodukte werden im Kreis dem Reaktor wieder zugeleitet und führen zu einer Beeinträchtigung

25 der Polymerisationsreaktion.

Es bestand daher die Aufgabe, Verbindungen zu finden, die sich vollständig mit dem im Monomeren-Polymeren-Gemisch enthaltenen Katalysatorsystem zu nichtflüchtigen und nicht-polymerisationsaktiven Verbindungen umsetzen, leicht dosierbar sind und sich ohne Schwierigkeiten im Reaktions-

gemisch homogen verteilen. Darüber hinaus sollen diese Verbindungen in lebensmittelrechtlicher Hinsicht unbedenklich sein und in den Produktionsanlagen keine Korrosionsprobleme hervorrufen.

- 5 Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder zur Copolymerisation von Ethylen mit einem  $\alpha$ -Olefin in einem rohrförmigen Reaktor oder in einem Autoklaven und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das aus einer Übergangsmetallverbindung und einer organischen Aluminiumverbindung besteht bei Drücken oberhalb 500 bar und Temperaturen zwischen 150 und 350°C, wobei das Katalysatorsystem mit einer ausreichenden Menge wenigstens eines desaktivierenden Stoffes so behandelt wird, daß die Reaktionsprodukte
- 10 der Desaktivierung im Polymeren verbleiben können, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe unter den Reaktionsbedingungen gasförmig sind.
- 15

Als desaktivierende Stoffe, die unter den Reaktionsbedingungen gasförmig sind, können die verschiedensten Substanzen eingesetzt werden. Als Beispiele sauerstoffhaltiger Verbindungen seien genannt Sauerstoff, Wasser, Äther, Alkohole, Carbonsäuren, Ester, Aldehyde, Ketone, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Unter den stickstoffhaltigen Verbindungen kommen Ammoniak, Amine und Stickoxide in Betracht. Als schwefelhaltige Verbindungen Schwefelwasserstoff, Sulfide und Sulfoxide. Entscheidend ist, daß diese Verbindungen entsprechend den Druck- und den Temperaturverhältnissen in gasförmigem Zustand vorliegen. Dadurch wird sichergestellt, daß sie sich schnell und homogen im Monomeren-Polymeren-Strom verteilen. Als besonders geeignete und wirksame desaktivierende Verbindung hat sich das Kohlendioxid erwiesen. Kohlendioxid ist besonders leicht dosier-

bar, ergibt keine Nebenreaktionen und kann, ohne daß Schwierigkeiten befürchtet werden müssen, im Endprodukt verbleiben.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten

- 5 Ziegler-Katalysatoren bestehen aus einer Übergangsmetallverbindung, im allgemeinen einer Titanverbindung. Besonders geeignet ist Titantrichlorid, das gegebenenfalls mit Aluminiumchlorid mischkristallisiert sein kann. Zweiter Bestandteil des Katalysatorsystems ist eine organische
- 10 Aluminiumverbindung. Hierzu zählen Monoalkylaluminiumdihalogenid, Dialkylaluminiummonohalogenid und insbesondere Trialkylaluminium. Die in den organischen Aluminiumverbindungen enthaltenen Alkylreste enthalten üblicherweise jeweils 2 bis 20 Kohlenstoffatome.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren ist ebenso für die Homopolymerisation von Ethylen geeignet, wie für die Copolymerisation von Ethylen mit anderen  $\alpha$ -Olefinen. Solche  $\alpha$ -Olefine sind z.B. Propylen, Buten-1 und Hexen-1. Sie sind im Polymerisat üblicherweise in Mengen bis 10 Gew.-%
- 20 enthalten.

Die Polymerisation oder Copolymerisation des Ethylen wird in Autoklaven oder in Rohrreaktoren durchgeführt. Die Reaktionstemperatur beträgt 150 bis 350°C und insbesondere 170 bis 280°C, der Reaktionsdruck über 500 bar und insbesondere 800 bis 1600 bar. Bei Verwendung von Rohrreaktoren werden die Monomeren zunächst auf die Reaktionstemperatur von 130 bis 180°C aufgeheizt. Darauf dosiert man das Katalysatorsystem zu. Durch die freiwerdende Polymerisationswärme steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf Werte von 150 bis 350°C an. Danach fällt sie durch Wärmeabführung nach außen langsam wieder ab. Die Polymerisation

kann durch Zugabe geeigneter Agenzien gesteuert werden; so fügt man den Monomeren zur Einstellung eines bestimmten Molekulargewichtsbereiches z.B. Wasserstoff zu. Nach einer Verweilzeit von 30 bis 240 sek. im Reaktor wird im 5 Hochdruckabscheider auf 150 bis 300 bar entspannt. Das nichtumgesetzte Ethylen wird abgekühlt, neu komprimiert und dem Reaktor wieder zugeführt.

Die Polymerisation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird kontinuierlich durchgeführt. Daher müssen die Desaktivatoren in das Reaktionsgemisch an einer Stelle eingeführt werden, wo die Polymerisation abgebrochen werden soll. Dieser Punkt kann sowohl vor als auch nach dem Reaktorauslaßventil liegen. Nach einer zweckmäßigen Ausgestaltung der neuen Arbeitsweise speist man den Desaktivator unmittelbar vor oder unmittelbar nach dem Reaktorauslaßventil ein. Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man bei Durchführung der Polymerisation in einem rohrförmigen Reaktor den Desaktivator an einer Stelle, die 1/5 bis 1/2 der Reaktor-15 20 längte vor dem Auslaßventil liegt, zu.

Die Menge der zudosierten gasförmigen Verbindung muß ausreichen, um die Desaktivierung des Katalysatorsystems sicherzustellen. Diese Desaktivierung wird erreicht, wenn wenigstens eine Komponente des Katalysatorsystems, d.h. 25 entweder die Übergangsmetallverbindung oder die organische Aluminiumverbindung mit dem Desaktivator reagiert hat. Üblicherweise setzt man die desaktivierenden Stoffe in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Mol und insbesondere von 0,5 bis 1,5 Mol je Mol an Metall gebundenen Alkylgruppen 30 ein.

Es hat sich gezeigt, daß bei einem Betrieb der Polymerisationsanlage ohne Desaktivator bereits nach wenigen Stunden Polymerbelegungen an den Kühlerinnenflächen des Kreislaufgassystems auftreten. Bei Einsatz der Desaktivatoren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bleiben die Kühlerinnenflächen des Kreislaufgassystems frei von hochmolekularen Wandbelägen.

Oberhausen 13, 16.02.1983  
PLD rcht-sei R 1948Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 13Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Polymerisation von Ethylen oder zur Copolymerisation von Ethylen mit einem  $\alpha$ -Olefin in einem rohrförmigen Reaktor oder in einem Autoklaven und in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das aus einer Über-  
gangsmetallverbindung und einer organischen Aluminium-  
verbindung besteht bei Drücken oberhalb 500 bar und  
Temperaturen zwischen 150 und 350°C, wobei das Kataly-  
satorsystem mit einer ausreichenden Menge wenigstens  
eines desaktivierenden Stoffes so behandelt wird, daß  
10 die Reaktionsprodukte der Desaktivierung im Polymeren  
verbleiben können, dadurch gekennzeichnet, daß die des-  
aktivierenden Stoffe unter den Reaktionsbedingungen  
gasförmig sind.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
15 die desaktivierenden Stoffe sauerstoffhaltige Verbindungen  
sind.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß die sauerstoffhaltigen Verbindungen Äther, Alkohole,  
Carbonsäuren, Ester, Aldehyde, Ketone und Kohlenoxide sind.
- 20 4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß die sauerstoffhaltige Verbindung Kohlendioxid  
ist.

- 5.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe stickstoffhaltige Verbindungen sind.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltigen Verbindungen Ammoniak, Amine oder Stickoxide sind.
- 7.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe schwefelhaltige Verbindungen sind.
- 10 8.) Verfahren nach Anspruch 1 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die schwefelhaltigen Verbindungen Schwefelwasserstoff, Sulfide oder Sulfoxide sind.
- 15 9.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe unmittelbar vor oder unmittelbar nach dem Reaktorauslaßventil eingespeist werden.
- 20 10.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei Durchführung der Polymerisation in einem rohrförmigen Reaktor die desaktivierenden Stoffe an einer Stelle, die 1/5 bis 1/2 der Reaktorlänge vor dem Auslaßventil liegt, in den Reaktor eingespeist werden.
- 25 11.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die desaktivierenden Stoffe in einer Menge von 0,1 bis 2,0 Mol, insbesondere 0,5 bis 1,5 Mol je Mol an Metall gebundene Alkylgruppen eingesetzt werden.

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	EP-A-0 001 150 (SOLVAY) * Ansprüche 1-3; Seite 1, Zeilen 18-22; Seite 4, Zeilen 9, 12-14; Seite 5, Zeilen 4-7, 11,27; Seite 6, Zeile 7; Seite 7, Zeilen 16-21; Seite 9, Zeilen 3-6 *	1,2	C 08 F 6/02 C 08 F 10/02
A	--- FR-A-2 274 633 (MITSUBISHI) * Anspruch 1; Seite 3, Zeilen 1,21; Seite 4, Zeilen 1-4, 7-9 *	1	
D, A	--- FR-A-2 302 305 (SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES) * Anspruch 1 *	1	
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 3)
			C 08 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 11-05-1984	Prüfer BOLETTI C.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	